



TITLE:

Freezing Criterion

AUTHOR(S):

吉田, 健

CITATION:

吉田, 健. Freezing Criterion. 物性研究 1974, 23(3): B21-B25

ISSUE DATE:

1974-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88881>

RIGHT:

液体ヘリウム上の電子

東北大・理 福 山 秀 敏

液体ヘリウム上に鏡像電荷による電子の束縛状態が作られ、これが理想に近い2次元系であることがいくつかの実験で確かめられてきた。電子の面密度を広範囲($10^5 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)に変化させることが出来るので、従来単なる理論的可能性と考えられていた Wigner 結晶の実現に实际的興味を持たれるようになった。このことから、2次元電子系の相図の問題を、長波長極限での横波の存否として、SCHA (self-consistent - harmonic - approximation) を用いて理論的に調べた。詳細については「物性」11月号を参照して下さい。

Freezing Criterion

九大・理 吉 田 健

融点近くの液体の構造は、例えば動径分布関数をみることにより、分子間の強い斥力による相関で大体は決まっていると想像される。したがって、結晶への相転移（凝固）にも斥力相関（排除体積効果の協力的な出現）がまず本質的な役割をするであろう。剛体球系の相転移はそれを理想的に示していると考ええる。その機構をわれわれはまだ明確にはつかんでいないが、とにかく、十分高密度では粒子が不規則な配置をとるよりは規則的な配列をとるよりは規則的な配列をとっておのこの領分を動く方がエントロピーがかせげるようになっている。現実の系の凝固において斥力相関がまず重要であろうという意味は、融点近くの液体では、強い斥力による上述のような機構がまず効いてくるであろうということである。その上で、どのような結晶構造の固相が現われるかという点において、分子間相互作用のもう少しこまかい特徴が現われてくると思われる。

こう考えると、この第一段階を適当な方法でおさえることにより、液体の凝固点の目

吉田 健

安が得られることになる。剛体球系では packing fraction $\eta \equiv \pi \rho \sigma^3 / 6$ [$\rho = N/V$ = 密度, σ = 剛体球の直径] が 0.494 のとき凝固が起る。¹⁾ 剛体球系の構造因子との比較から, 融点近くの液体金属は η が 0.45 に近い一定値をとっているという Ashcroft 達の指摘²⁾, Lennard - Jones 液体の凝固点で, その構造因子の first peak の高さが剛体球系のそれに大変近いという Hansen 達の結果³⁾はこの立場から理解される。液相の熱力学的性質を Gibbs - Bogoliubov の不等式を用いて求めるときに得られる effective な η が, 凝固点でやはり 0.45 に近い値となる^{4)~6)}ことも同様に理解される。ここでは, 構造因子の実験結果や近似法に頼らない一般的な Freezing criterion をこの立場から考え, さて実際にはどうかを提示してみる。

全ポテンシャルエネルギー $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ を持つ N 個の古典粒子が体積 V , 温度 T で熱平衡にあり, そのエントロピーを S とする。同じ粒子質量, 同じ T , ρ の古典理想気体のエントロピーを S_{id} として

$$s_e(\rho, T) \equiv \frac{S - S_{id}}{Nk} = -\frac{1}{N} \int \dots \int \frac{\exp(-U/kT)}{V^N Q_e} \cdot \ln \left\{ \frac{\exp(-U/kT)}{Q_e} \right\} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{1}{V^N} \int_V \dots \int \exp(-U/kT) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2)$$

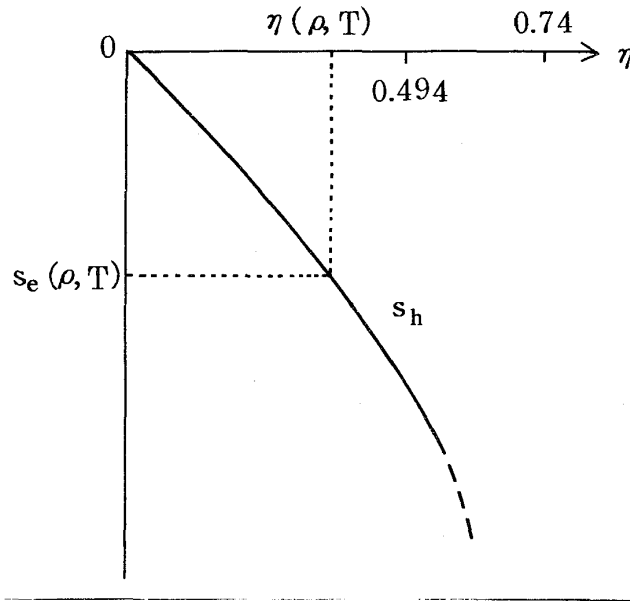
で excess entropy s_e を定義する。明らかに $s_e \leq 0$ で, 等号は理想気体の極限で成り立つ。剛体球系の s_e を s_h と書くと

$$s_h(\eta) = \frac{1}{N} \ln \left[\frac{1}{V^N} \int_V \dots \exp(-U_h/kT) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \right] \quad (3)$$

ただし, U_h は: この系の全ポテンシャルで

$$\exp(-U_h/kT) = \begin{cases} 1 & \text{すべての } ij \text{ で } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > \sigma \text{ のとき} \\ 0 & \text{(それ以外の場合)} \end{cases}$$

である。 s_h は図のような η の単調減少関数である。 $\eta = 0.494$ は凝固点, $\eta = 0.74$... は fcc または hcp で充填したときである。凝固点を越えて η を大きくしたとき s_h がどうなるか今のところ明確ではないが, $\eta = 0.64$ あたりにあるらしい random close-packing のところで発散するのではないかと想像される。しかしながら, ともかく,



$$s_e(\rho, T) = s_h(\eta) \quad (4)$$

を満たす $\eta(\rho, T)$ は任意の系で ρ, T を与えると一義的に定まる。そこで、最も単純に凝固を $\eta(\rho, T) = \pi \rho \sigma^3(\rho, T) / 6$ で決まる直径 $\sigma(\rho, T)$ の剛体球系の凝固とみなせば

$$\eta(\rho, T) = 0.494 \quad \text{あるいは} \quad s_e(\rho, T) = s_h(0.494) \quad (5)$$

が $\rho - T$ 面での凝固曲線を与えることになる。

このような $\eta(\rho, T)$ を近似的に求めるには、ヘルムホルツ自由エネルギーを F 、剛体球系のそれを F_h としたときに成り立つ Gibbs-Bogoliubov 不等式⁷⁾

$$F \leq F_h + \int_V \cdots \int \frac{\exp(-U_h/kT)}{V^N Q_e^h} (U - U_h) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (6)$$

$$F_h = -NkT [\ln(e/\lambda^3 \rho) + s_h(\eta)] \quad (7)$$

を使えばよい。(6)の右辺は η をパラメタとして含み、第二項は T にはよらない。したがって、(6)の右辺を最小にする $\eta = \bar{\eta}$ を求め、その最小値を F の近似値とすると、 $(\partial F / \partial \eta)_{\rho, T} = 0$ を用いてエントロピーは

$$s_e(\rho, T) = s_h(\bar{\eta}) \quad (8)$$

吉田 健

で与えられることになる。この方法は単純液体の熱力学的性質を求める上でかなり満足できる。^{5) 8)}

以下に実際にはどうかを例示する。数値は(計算機)実験による凝固点での値で、 s_e から η を求めるには Carnahan and Starling⁹⁾ による $s_h = -(4\eta - 3\eta^2) / (1 - \eta)^2$ を使った。これは少なくとも $\eta = 0.494$ までは計算機実験と非常によく一致する。 $\bar{\eta}$ は上記の近似計算による値である。

表 1. 逆ベキ斥力系 $\varphi(r) = \epsilon (r_0/r)^n$ の計算機実験値¹⁰⁾ と計算値。⁶⁾

n	s_e	η	$\bar{\eta}$
∞	-4.86	0.494	
12	-3.84	0.444	0.453
4	-3.76	0.440	0.447

表 2. アルゴンの融解曲線に沿った値。¹¹⁾ 三重点 = 83.81 K 臨界点 = 150.86K。

T_m (K)	P_m (kbar)	η	$\bar{\eta}$
100	0.687	-3.74	0.439
120	1.630	-3.75	0.440
140	2.662	-3.82	0.443
160	3.781	-3.81	0.443
180	4.987	-3.90	0.448
200	6.250	-4.04	0.455

表 3. 金属の常圧融点での値。⁵⁾ s_e は電子エントロピー s_{el} をも除いた $s_e = (S - S_{id} - S_{el}) / Nk$ である。

Metal	s_e	η	$\bar{\eta}$
Li	-3.59	0.430	0.507
Na	-3.47	0.423	0.453
K	-3.44	0.421	0.439
Mg	-3.29	0.412	0.455
Cd	-4.06	0.456	0.503
Al	-3.48	0.424	0.478
In	-4.08	0.457	0.455

以上ざっとみて、(5)で考えたほど単純ではないが、引力があっても $\eta=0.44$ に近い値をいつもとっていることは意味のあることであるが、言及すべき点、検討すべき点は多
多あるが、紙面もないので次の機会にゆずる。

量子論的な場合も s_e に対応する量を考えることができる。一般的には密度行列の座標表示で行なえるが、簡単のため $T=0$ の Bose 系で示すと、 Ψ を基底状態の波動関数とし、理想 Bose 気体からの excess な量として

$$s_e^Q(\rho) = -\frac{1}{N} \int_V \cdots \int \frac{\Psi^* \Psi}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \ln \left(\frac{V^N \Psi^* \Psi}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (9)$$

が、原子の空間的な配置についての平均情報を与えるという意味で(1)に当る、 H_e^* の $T=0$ での凝固点で η は概算したところ古典的な 0.44 より小さいようであるが、これは融点での Lindemann fraction が古典的な場合よりも大きいという事実に対応することである。 H_e^* では理想 Fermi 気体からの excess な量をとるべきであろう。さらに Wigner lattice の場合なども調べてみようと思っている。

参 考 文 献

- 1) W. G. Hoover and F. H. Ree, J. Chem. Phys. **49** (1968), 3609.
- 2) N. W. Ashcroft and J. Leckner, Phys. Rev. **145** (1966), 83.
N. W. Ashcroft and D. C. Langreth, Phys. Rev. **159** (1967), 500.
- 3) J. P. Hansen and L. Verlet, Phys. Rev. **184** (1969), 151.
- 4) D. Stroud and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. **B5** (1972), 371.
- 5) D. J. Edwards and J. Jarzynski, J. Phys. **C5** (1972), 1745.
- 6) T. Yoshida and S. Kamakura, Prog. Theor. Phys. **52** (1974), No. 3.
- 7) A. Isihara, J. Phys. **A1** (1968), 539.
- 8) G. A. Moansoori and F. B. Canfield, J. Chem. Phys. **51** (1969), 4958.
J. Rasaiah and G. Stell, Mol. Phys. **8** (1970), 249.
- 9) N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys. **51** (1969), 635.
- 10) W. G. Hoover, M. Ross, K. W. Johnson, D. Henderson, J. A. Barker and B. C. Brown, J. Chem. Phys. **52** (1970), 4931.
W. G. Hoover, S. G. Gray and K. W. Johnson, J. Chem. Phys. **55** (1971), 1128.
- 11) R. K. Crawford and W. B. Daniels, J. Chem. Phys. **50** (1969), 3171.